



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10338869 A**(43) Date of publication of application: **22 . 12 . 98**

(51) Int. Cl. **C09K 9/02**
C08F212/00
C08F220/28
C08F222/14

(21) Application number: **09152413**(22) Date of filing: **10 . 06 . 97**(71) Applicant: **TOKUYAMA CORP**

(72) Inventor: **HARA TADASHI**
TANIZAWA TSUNEYOSHI

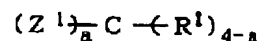
(54) **CURABLE PHOTOCHROMIC COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

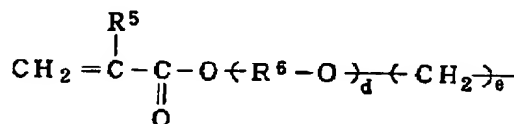
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable photochromic compsn. which exhibits a high coloration density and a high fading rate and is suitable for ophthalmic lenses by compounding a polymerizable tri- to hexafunctional (meth)acrylate monomer (e.g. trimethylolpropane trimethacrylate), optionally another acrylate monomer or a styryl monomer, and a photochromic compd.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. monomer component comprising 10-100 pts.wt. polymerizable tri- to hexafunctional (meth) acrylate monomer, such as of formula I (wherein Z^1 is an org. group of formula II; R^1 is H or 1-4C alkyl; a is 3 or 4; R^5 is H or CH_3 ; R^6 is ethylene or propylene; d is 0-10; and e is 0 or 1), and 0-90 pts.wt. monomer selected from among polymerizable difunctional (meth)acrylate monomers, other polymerizable (meth)acrylate monomers, and polymerizable styryl monomers with 0.001-10 pts.wt. photochromic compd. Fulgide and a spirooxazine compd. are suitable as the photochromic compd.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338869

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

B

C 0 8 F 212/00

C 0 8 F 212/00

220/28

220/28

222/14

222/14

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-152413

(22) 出願日

平成9年(1997)6月10日

(71) 出願人

000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者

原 忠司

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(72) 発明者

谷澤 常好

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 フォトクロミック特性の発色濃度、退色速度、初期着色に優れるばかりでなく、硬化体の硬度などの物理的性質にも優れた硬化体を与えるフォトクロミック化合物と重合性単量体との組成物を得る。

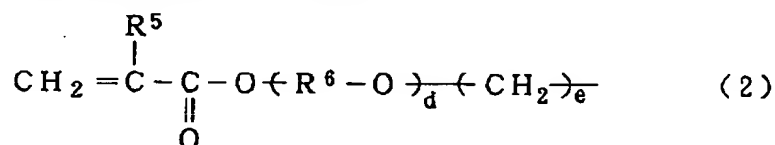
【解決手段】 (A) : トリメチロールプロパントリメタクリレート等の3官能乃至6官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体10~100重量部、並びに

(B) : トリプロピレグリコールジメタクリレート等の2官能の(メタ)アクリレート系単量体、(C) : グリシジルメタクリレート等の上記(A)及び(B)以外の(メタ)アクリレート系単量体、又は(D) : α -メチルスチレン等のスチリル系単量体の少なくとも一種の成分からなる重合性単量体0~90重量部からなる重合性単量体100重量に対して0.001~10重量部のフォトクロミック化合物を配合したフォトクロミック硬化性組成物。

1

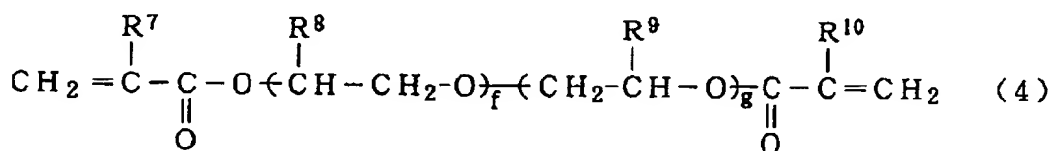
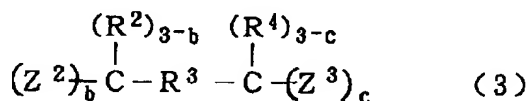
【特許請求の範囲】

【請求項1】 [1] (i) (A)：下記一般式(1)又は一般式(3)で示される3官能乃至6官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体10～100重量部、並びに(ii) (B)：下記一般式(4)で示される2官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体、(C)：上記(A)及び(B)以外の(メタ)アクリレート系重合性単量)、又は(D)：スチリル系重合性単量体のうちの少なくとも一種からなる重合性単量体0～90重量*



{式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²はエチレン基又はプロピレン基であり、dは0～10の整数であり（dが0の時は単なる結合手を表す。）、eは0又は1である（eが0の時は単なる結合手を表す。）。}で示される有機基であり、R³は水素原子又は置換基を有していても良い炭素数1～4のアルキル基であり、aは3又は4である。}

【化3】



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ異なっているが、 f 及び g はそれぞれ0～14の整数であり、 $f+g$ は3～14である。)

【請求項 2】 請求項 1 記載のフォトリソミック硬化性組成物を硬化させてなるフォトリソミック性硬化体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトクロミック 40
特性の発色濃度が高く、退色速度が速く、しかも初期着
色の小さなフォトクロミック硬化体の製造に好適な組成
物に関する。

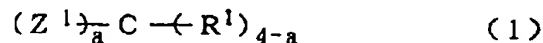
0002

【従来の技術】フォトリソリズムとは、ここ数年來注目をひいてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射を止めて暗所に置くと元の色に戻る可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、フォトリソミック化合物と呼ばれ、従来から種々の

2

* 部からなる重合性単量体 100 重量部に対して、[2] フォトリソグレーション化合物を 0.001~10 重量部含有してなることを特徴とするフォトリソグレーション硬化性組成物。

【化1】



〔式中、 Z^1 は下記一般式(2)

【化2】

※ {式中、Z¹及びZ²は互いに異なっている前記一般式(2)で示される有機基であり、R²及びR⁴は互いに異なっている前記一般式(2)で示される水素原子又は置換基を有している前記一般式(2)で示される炭素数1~4のアルキル基であり、R³は炭素数1~4のアルキレン基または-CH₂OCH₂-であり、b及びcはそれぞれ0~3の整数であり、b+cは3~6である。}

※ 【化4】

【化4】

構造の化合物が合成されてきたが、これらのフォトクロミック化合物は室温付近での発色濃度が充分ではない。

【0003】また、発色濃度が改善されたフォトクロミック化合物としてフルギド系フォトクロミック化合物（以下、単にフルギド化合物と略す）、スピロオキサジン系フォトクロミック化合物（以下、単にスピロオキサジン化合物と略す）及びクロメン系フォトクロミック化合物（以下、単にクロメン化合物と略す）などが種々知られている（USP4882438、USP4960678、USP5130058、USP5106998、特開平2-28154号、特開平3-11074号、WO94/22854、WO95/05371、USP4913544、EP0600669）。これらのフォトクロミック化合物は室温付近で高い発色濃度を示すものの、紫外線を遮断した時に元の色に戻る速さ（以下、退色速度と呼ぶ）が遅く、満足できるものではない。さらに、発色濃度の高いスピロオキサジン化合物やクロメン化合物では、紫外線を照射しない状態での着色（以下、初期着色と呼ぶ）が大きいという問題点を有する。

【0004】一方、フォトクロミック特性はマトリックスとなる重合性単量体、重合触媒さらには添加剤の影響も受けることが知られており、フォトクロミック化合物の上記問題点をマトリックスの改良で解決する手法も提案されている。例えば、USP3627690号公報には、クロメン化合物に微量の塩基性成分又は弱酸性成分を加えることにより、退色速度を向上させた組成物に関する提案がなされている。また、特開平8-286317号公報や特開平2-302754号公報には、フォトクロミック化合物にカルボン酸の金属塩を添加することで、発色濃度や退色速度を改良したフォトクロミック組成物が示されている。さらに、EP-0227337号公報には、特定の重合性単量体を用いることにより重合触媒の使用量を減少せしめ、特定のスピロオキサジン化合物の分解を抑制するフォトクロミック物品の製造方法が提案されている。

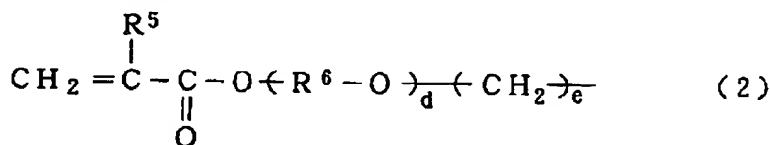
【0005】しかしながら、例えばメガネレンズ等に汎用されている重合性組成物の系に上記の手法を適用したところ、十分な効果が得られなかったり、他の物性が低下したりするという問題があることが明らかとなった。

【0006】また、硬化性組成物中に硬化体のガラス転移温度を低くせしめるような単量体を添加して硬化体の硬度を低くすると、フォトクロミック化合物の発色濃度が大きくなることは知られているが、メガネレンズなどの用途においては材料強度の点から該方法を採用するには問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のような従来技術の欠点を補う新しい技術の開発すること、即ち、フォトクロミック特性の発色濃度を大きくし

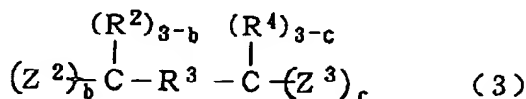
ながら、尚かつ退色速度を速くし、初期着色を小さし、*



【0013】{式中、R⁵は水素原子又はメチル基であり、R⁶はエチレン基又はプロピレン基であり、dは0～10の整数であり（dが0の時は単なる結合手を表す。）、eは0又は1である（eが0の時は単なる結合手を表す。）。}で示される有機基であり、R¹は水素原子又は置換基を有していても良い炭素数1から4のアルキル基であり、aは3又は4である。}

【0014】

【化7】



* しかも硬化体の物理的特性を満足させるフォトクロミック硬化性組成物を提案することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、大きな発色濃度、速い退色速度並びに小さな初期着色を有する、フォトクロミックレンズに代表されるフォトクロミック硬化体を得るために、種々の硬化性組成物について鋭意研究を続けた。その結果、特定の重合性単量体を含むフォトクロミック硬化性組成物が、フォトクロミック特性

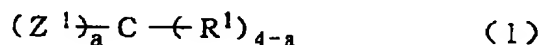
10

の発色濃度が高く、退色速度が速いばかりでなく、しかも初期着色の小さなフォトクロミック硬化体を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、[1] (i) (A)：下記一般式(1)又は一般式(3)で示される3官能乃至6官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体10～100重量部、並びに(ii) (B)：下記一般式(4)で示される2官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体、(C)：上記(A)及び(B)以外の(メタ)アクリレート系重合性単量体、又は(D)：スチリル系重合性単量体のうちの少なくとも一種からなる重合性単量体0～90重量部からなる重合性単量体100重量部に対して、[2] フォトクロミック化合物を0.001～10重量部含有してなることを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物である。

【0010】

【化5】



【0011】{式中、Z¹は下記一般式(2)

【0012】

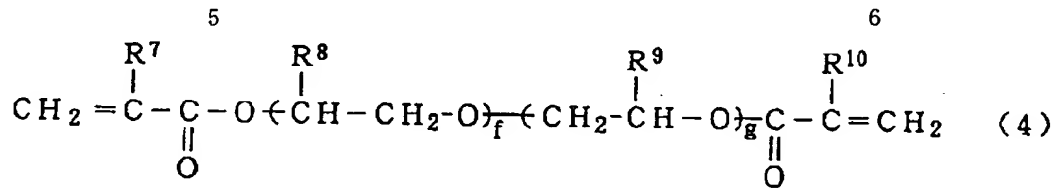
【化6】

※ 【0015】{式中、Z²及びZ³は互いに異なっているも良い前記一般式(2)で示される有機基であり、R²及びR⁴は互いに異なっているも良い水素原子又は置換基を有していても良い炭素数1～4のアルキル基であり、R³は炭素数1～4のアルキレン基または-CH₂OCH₂-であり、b及びcはそれぞれ0～3の整数であり、b+cは3～6である。}

【0016】

【化8】

※



【0017】(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ異なっても良い水素原子又はメチル基であり、 f 及び g はそれぞれ0~14の整数であり、 $f+g$ は3~14である。)

本発明のフォトクロミック硬化性組成物では、(A)：上記一般式(1)または(3)で示される3官能乃至6官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体を配合することにより、発色濃度、退色速度及び初期着色などのフォトクロミック特性の向上されたメガネレンズなどに好適に使用し得る硬化体を与えることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、(i) (A)：前記一般式(1)又は一般式(3)で示される3官能乃至6官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体〔以下、単に(A)成分ともいう〕10~100重量部、並びに(ii) (B)：下記一般式(4)で示される2官能の(メタ)アクリレート系重合性単量体〔以下、単に(B)成分ともいう〕、

(C)：上記(A)及び(B)以外の(メタ)アクリレート系重合性単量体〔以下、単に(C)成分ともいう〕、又は(D)：スチリル系重合性単量体〔以下、単に(D)成分ともいう〕のうちの少なくとも一種からなる重合性単量体0~90重量部からなる重合性単量体〔以下、単に重合性単量体〔1〕ともいう〕を使用する。

【0019】重合性単量体〔1〕中の(A)成分は前記一般式(1)又は(3)で示される(メタ)アクリレート系重合性単量体であれば特に限定はされない。ここで前記一般式(1)中の R^1 は水素原子又は置換基を有していても良い炭素数1から4のアルキル基である。ここで上記炭素数は置換基中の炭素数は含まない(以下、他の基についても炭素数を言うときは、置換基中の炭素数は含まない)。該アルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。また、これらのアルキル基が有してもよい置換基としては、公知の置換基が何ら制限なく用いられる。該置換基を具体的に例示すると、ヒドロキシル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。また、前記一般式(1)中の a は3または4である。 a が2以下の時はフォトクロミック特性の向上と硬化体の物性を両立させることはできない。

【0020】また、前記一般式(1)中の Z^1 は前記一般式(2)で表される。一般式(2)中の R^2 はエチレ

ン基またはプロピレン基である。 R^2 はこれら何れの基であっても構わないが、硬化体の硬度を大きくするという観点ではエチレン基が好ましく、また、フォトクロミック特性の初期着色を小さくするという観点ではプロピレン基が好ましい。また、 d は0~10の整数である

(d が0のときは単なる結合手を表す)。 d が10を越えると、硬化体の硬度が小さくなり、本発明の効果が十分に発現されない。 d のさらに好ましい範囲は0~6である。また、 e は0又は1である(e が0のときは単なる結合手を表す)。 e が2以上の時は原料の入手が著しく困難になるため現実的ではない。また、該単量体の安定性を考慮すると、 e は1であることが好ましい。

【0021】前記一般式(3)において、 Z^2 及び Z^3 はそれぞれ独立に前記一般式(1)中の Z^1 と同義であり、一般式(2)で表される。また、一般式(3)中の R^3 は炭素数1~4のアルキレン基又は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ である。該アルキレン基としては公知の基が何ら制限なく用いられるが、該アルキレン基を具体的に例示すると、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ジメチルメチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基等を挙げることができる。 R^3 はアルキレン基と $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ の何れであっても構わないが、原料入手の容易さから、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ が好ましい。

【0022】また、前記一般式(3)における R^2 及び R^4 は互いに異なっても良い水素原子又は置換基を有していても良い炭素数1~4のアルキル基である。ここで置換基を有していても良い炭素数1~4のアルキル基としては前記 R^1 と同様のものが挙げられる。

【0023】また、前記一般式(3)中の b 及び c はそれぞれ0~3の整数であり、 $b+c$ は3~6である。 $b+c$ が3より小さいときはフォトクロミック特性の向上と硬化体の物性を両立させることはできない。

【0024】本発明において(A)成分として好適に使用できる化合物を具体的に例示すると、

- 1) トリメチロールプロパントリメタクリレート
- 2) 1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)プロパン
- 3) 1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)-2-ヒドロキシエタン
- 4) 1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)-2-メトキシエタン
- 5) 1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)-2-クロロエタン
- 6) 1, 1, 1-トリス[メタクリロイルオキシトリ(エトキシ)メチル]プロパン

7) 1, 1, 1, 1', 1', 1'-ヘキサ(メタクリロイルオキシエトキシメチル)エチルエーテル

8) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサ[メタクリロイルオキシノナ(エトキシ)メチル]プロパン

9) 1, 1, 1-トリス(アクリロイルオキシエトキシメチル)プロパン

等を挙げることができる。

【0025】本発明のフォトクロミック硬化性組成物において使用する重合性単量体[1]100重量部中の

(A)成分の量は10~100重量部、好適には10~90重量部、更に好適には20~80重量部である。重合性単量体[1]100重量部中の(A)成分の量が10重量部未満である場合にはフォトクロミック特性の向上と硬化体の物性の両立が困難となる。(A)成分はフォトクロミック特性の向上と硬化体の物理的特性の保持を両立させるために必須の成分であって、その作用機構は明確ではないが、恐らく、(A)成分を使用するとマトリックスの自由体積が大きくなるものと推定できる。このため、マトリックス中でフォトクロミック化合物が比較的自由に動くことができ、発色濃度が大きくなり、退色速度が速くなっているものと考えられる。

【0026】本発明の効果は、重合性単量体[1]として(A)成分のみを用いても発現するが、組成物の成型性の改良及び得られる硬化体の物理的特性やフォトクロミック特性を向上させるため、(B)成分、(C)成分又は(D)成分の少なくとも一種類からなる重合性単量体を重合性単量体[1]100重量部に最大90重量部まで加えても構わない。

【0027】重合性単量体[1]中の(B)成分は前記一般式(4)で示される(メタ)アクリレート系重合性単量体であれば特に限定されない。ここで前記一般式

(4)中のR¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ異なっても良い水素原子またはメチル基である。R²及びR³は、硬化体の硬度を大きくするという観点では水素原子が好ましく、また、フォトクロミック特性の初期着色を小さくするという観点ではメチル基が好ましい。

【0028】前記一般式(4)において、f+gは3~14である。f+gが14より大きい場合は硬化体の硬度が小さくなり、また、3より小さい場合は硬化体が脆くなる。f+gのより好ましい範囲は4~9である。

【0029】本発明における(B)成分として好適に使用できる化合物を具体的に例示すると、

- 1) トリエチレングリコールジメタクリレート
- 2) テトラエチレングリコールジメタクリレート
- 3) ノナエチレングリコールジメタクリレート
- 4) テトラデカエチレングリコールジメタクリレート
- 5) トリプロピレングリコールジメタクリレート
- 6) テトラプロピレングリコールジメタクリレート
- 7) ノナプロピレングリコールジメタクリレート
- 8) ノナエチレングリコールジアクリレート

等を挙げることができる。

【0030】本発明の組成物における(B)成分は硬化体の物理的特性を調整するために好適に用いられる。即ち、重合性単量体[1]中の(A)成分の量が多いと硬化体は硬くなる傾向があり、(B)成分の量が多いと硬化体は柔らかくなる傾向がある。従って、用途ごとに要求される硬さ(或いは柔らかさに)応じて、重合性単量体[1]100重量部に対して0~90重量部の範囲で(B)成分の量を適宜決定すればよい。(B)成分の好適な配合量は重合性単量体[1]100重量部に対して0~70重量部、さらに0~60重量部である。

【0031】また、重合性単量体[1]に(C)成分を配合することにより、フォトクロミック化合物の耐久性を高くしたり、硬化体の屈折率を調節したりすることができる。(C)成分は、(A)成分及び(B)成分以外の(メタ)アクリレート系重合性単量体であれば特に限定されない。好適に用いられる(C)成分を例示すれば、グリシジル(メタ)アクリレート、β-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジロキシブチルメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、イソボルニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリフロロメチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート系単量体；ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、2,2'-ビス(4-メタクリロイルオキシ・ポリプロポキシフェニル)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、2,2'-ビス(3,5-ジプロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシ)プロパンのア

クリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、水添加ビスフェノールAエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物のアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンポリエトキシジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコール又はポリエチレングリコールとグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールとグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、ビスフェノールAエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物とグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、水添加ビスフェノールAエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物とグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、ウレタンアクリレート等の多官能性(メタ)アクリレート系単量体等が挙げられる。これらの(メタ)アクリレート系単量体は一種または二種以上を混合して使用してもよく、その配合比は使用する用途に応じて決定すればよい。重合性単量

【1】100重量部中の(C)成分の配合量は0~90重量部の範囲であれば特に限定されないが、70重量部以下、特に0.1~60重量部になるように選択するのが好適である。

【0032】(D)成分は重合性単量【1】の成形性を高める働きをする。(D)成分はスチリル系重合性単量体であれば特に限定されない。好適に使用できる(D)成分としては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、ビニルナフタレン、イソプロピルナフタレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらのスチリル系単量体は一種または二種以上を混合して使用でき、その配合比は使用する用途に応じて決定すればよい。重合性単量

【1】100重量部中の(D)成分の配合量は0~90重量部の範囲であれば特に限定されないが、70重量部以下、特に0.1~60重量部になるように選択するのが好適である。

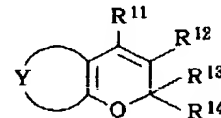
【0033】次に、本発明において用いられるフォトクロミック化合物について説明する。は、本発明で使用するフォトクロミック化合物はフォトクロミック作用を示す化合物を何ら制限なく採用することができる。例えば、フルギド化合物、クロメン化合物及びスピロオキサジン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においてはこれらのフォトクロミック化合物を使用することができる。上記のフォトクロミック化合物としては、USP4882438、USP4960678、USP5130058、USP5106998、WO94/22854、WO95/05371、USP4913544、EP0600669等で公知の化合物を好適に使用できる。これらのフォトクロミック化

合物は1種又は2種以上を混合して使用でき、その配合比は使用する用途に応じて決定すればよい。

【0034】上記フォトクロミック化合物のうち、クロメン化合物及びスピロオキサジン化合物は、本発明によるフォトクロミック特性の向上効果が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいために好適に使用することができる。本発明において好適に使用できるクロメン化合物は一般式(5)で表すことができる。

【0035】

10 【化9】

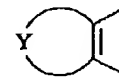


(5)

【0036】〔但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ同一または異なる水素原子、アルキル基、アリール基、置換アミノ基、飽和複素環基又は不飽和複素環基であり、 R^{13} および R^{14} は、一緒になって環を形成していてもよく、

20 【0037】

【化10】



【0038】で示される基は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である。〕

上記式(5)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基等の炭素数1~4のアルキル基を挙げることができ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~10のアリール基を挙げることができる。また、置換アミノ基は、上記したようなアルキル基またはアリール基で水素原子の少なくとも1つが置換されたアミノ基を挙げることができ、また、飽和複素環基は、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環等の窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1~2個含む5~6員環から誘導される一価の基を挙げることができる。また、不飽和複素環基としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、インドール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環等から誘導される炭素数4~9の基を挙げることができる。

40

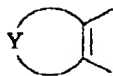
【0039】上記式(5)中、 R^{13} および R^{14} が一緒になって形成する環は、ノルボルニリデン基、ビシクロ[3.3.1]9-ノニリデン基等をあげることができる。

【0040】また、上記式(5)中、

50 【0041】

11

【化11】



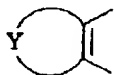
【0042】で示される二価の基のうち、二価の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環1個またはその2～3個の縮合環から誘導される二価の基を挙げることができ、また、二価の不飽和複素環基としては、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される二価の基を挙げることができる。二価の芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等から誘導される炭素数6～14の基をあげることができ、また、二価の不飽和複素環基を具体的に例示すると、フラン環、ベンゾフラン環、ビリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピロール環、チオフェン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環等から誘導される炭素数4～9の基を挙げることができる。

【0043】これらの置換基としては、特に制限されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子：メチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基：メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基：フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基：炭素数7～14のアルコキシアリール基（炭素数1～4のアルコキシ基で置換された炭素数6～10のアリール基）：ピペリジノ基、モルホリノ基、インドリノ基、ジメチルアミノ基等の炭素数1～10の置換アミノ基：ニトロ基：シアノ基等を例示することができる。

【0044】前記一般式（5）で示されるクロメン化合物としては、特にR¹¹およびR¹²が共に水素原子であり、R¹³およびR¹⁴がそれぞれ同一または異なるアリール基であるか、または不飽和複素環基であるか、若しくはこれらが一緒になって形成されたビスクロ〔3.3.1〕9-ノニリデン基またはノルボルニリデン基であり、

【0045】

【化12】



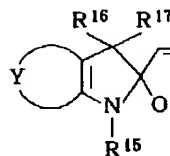
【0046】が、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基若しくは炭素数1～10の置換アミノ基で置換されていてもよいナフタレン環から誘導される基である化合物が好適に使用できる。

【0047】また、本発明で好適に用いられるスピロオキサジン化合物は一般式（6）で表すことができる。

【0048】

【化13】

12



(6)

* 【0049】ここで、一般式（6）において、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は、それぞれ同一または異なるアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルアルキル基、アルコキシ基、アルキレンオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基、アルキレンチオアルキル基、アシル基、アシロキシ基またはアミノ基であり、R¹⁵およびR¹⁷は、一緒になって環を形成してもよく、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は置換基を有してもよく、置換基としては上記のような基のほかに、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または複素環基等が上げられる。また、

【0050】

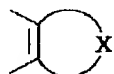
【化14】



【0051】で示される基は、それぞれ置換されていてよい芳香族炭化水素基または不飽和複素環基であり、

【0052】

【化15】



【0053】で示される基は、それぞれ置換されていてよい芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である。置換基としては上記のR¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷で述べた置換基と同じ基を選択できるが、中でも

【0054】

【化16】

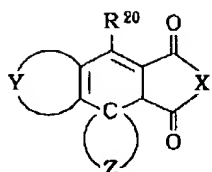


【0055】（但し、R¹⁸およびR¹⁹は置換されても良い、アルキル基、アルコキシ基またはアリル基等であり、またR¹⁸およびR¹⁹は互いに結合、環化し、含窒素複素環を形成しても良い。）で示される基が初期のフォトクロミック性能においてその発色濃度が高い点で好適である。

【0056】また、本発明におけるフォトクロミック特性の向上作用はフルギド化合物に対しても発現する。本発明で用いられるフルギド化合物は一般式（7）で表される。

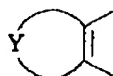
【0057】

【化17】



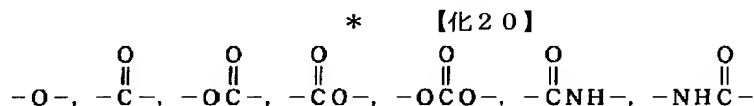
(7)

【0058】〔但し、
【0059】
【化18】



【0060】はそれぞれ置換基を有していてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基であり、 R^{20} は、アルキル基、アリール基または一価の複素環基であり、

【0061】



【0064】のいずれかの基であり、 m および n は、それぞれ独立して0または1を示すが、 m が0の時は n は0であり、 R^{21} は、アルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基であり、 A_1 は、ナフチル基であり、 R^{22} は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基である。)

上記式(7)中、

【0065】

【化21】



【0066】で示される芳香族炭化水素基または不飽和複素環基は、前記式(5)における基と同様であり、これらの各基の置換基は特に制限されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～20のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基；アミノ基；ニトロ基；シアノ基等を例示することができる。

【0067】上記式(7)中、 R^{20} で示されるアルキル基、アリール基および複素環基は、上記した炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、および、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される一価の基を挙げることができる。

【0068】上記式(7)中、 R^{21} で示されるアルキル基、アリール基は上記 R^{20} と同様である。 A_1 、 A_2 および

*【化19】



【0062】は、ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基であり、 X は、酸素原子、

基 $>N-R^{21}$ 、

基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_n-(B_2)_n-R^{22}$ 、

基 $>N-A_3-A_4$ 、または基 $>N-A_3-R^{23}$ であ

り、(ここで、 R^{21} は、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、 A_1 、 A_2 および A_3 は、同一もしくは異なってもよい、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカンジイル基であり、 B_1 および B_2 は、同一もしくは異なってもよい、

【0063】

【化20】

※ A_3 で示されるアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1～4の基であることが好ましく、アルキリデン基は、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等の炭素数2～4の基であることが好ましく、また、シクロアルキレン基は、シクロヘキシレン基が好ましく、さらにアルキルシクロアルカンジイル基は、ジメチルシクロヘキサジイル基が好ましい。

【0069】また、上記式(7)中、 R^{22} で示されるアルキル基は上記 R^{20} と同様であり、ナフチルアルキル基は、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等の炭素数1～14の基であることが好ましい。

【0070】上記式で示されるフルギド化合物のなかでも、フォトクロミック作用の耐久性等を勘案すると、 R^{20} がアルキル基であり、 X が $>N-R$ であり、 R は炭素数1～4のシアノアルキル基、炭素数1～4のニトロアルキル基、または炭素数3～9のアルコキシカルボニルアルキル基(炭素数1～4のアルコキシ基と炭素数1～4のアルキレン基を含む)であり、

【0071】

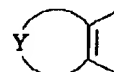
【化22】



【0072】はアダマンチリデン基であり、

【0073】

【化23】



【0074】は、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～14のアルコキシアリール基（炭素数1～4のアルコキシ基で置換された炭素数6～10のアリール基）で置換されていてもよい複素環基、特にチオフェン環から誘導される基である化合物が好ましい。

【0075】本発明における硬化性組成物をメガネレンズに使用する場合は、グレーまたはブラウン等の色調が好まれるが、このような色調は単一のフォトクロミック化合物では得られないために、二種以上の異なるフォトクロミック化合物を混合する方法が採用される。上記したフルギド化合物及びスピロオキサジン化合物は一般に橙～青に発色するが、これに黄～橙に発色するクロメン化合物を混合することにより、グレー、ブラウン等の中間色を得ることができる。

【0076】本発明においてフォトクロミック化合物として好適に使用できるクロメン化合物、スピロオキサジン化合物及びフルギド化合物を具体的に示すと、次のような化合物を例示することができる。

【0077】クロメン化合物：

- 1) スピロ〔ノルボルナン-2, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕
- 2) スピロ〔ビシクロ〔3.3.1〕ノナン-9, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕
- 3) 7'-メトキシスピロ〔ビシクロ〔3.3.1〕ノナン-9, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕
- 4) 7'-メトキシスピロ〔ノルボルナン-2, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕
- 5) 3, 3-ビス（3-フルオロ-4-メトキシフェニル）-6-モルホリノ-3H-ベンゾ〔f〕クロメン
- 6) 3, 3-ビス（4-メトキシフェニル）-6-モルホリノ-3H-ベンゾ〔f〕クロメン
- 7) 3-（3-トリフルオロメチル-4-メトキシフェニル）-3-（4-メトキシフェニル）-6-チオモルホリノ-3H-ベンゾ〔f〕クロメン

スピロオキサジン化合物：

- 1) 1'-メトキシカルボニルメチル-8''-メトキシ-6''-（4-メチルピペラジノ）ジスピロ（シクロヘキサン-1, 3'-（3H）インドール-2'-（1'H）, 3''-（3H）ナフト（3, 2-a）（1, 4）オキサジン）
- 2) 6'-フルオロ-1', 5'-ジメチル-6''-モルホリノジスピロ（シクロヘキサン-1, 3'-（3H）インドール-2'-（1'H）, 3''-（3H）ナフト（3, 2-a）（1, 4）オキサジン）
- 3) 6'-フルオロ-5'-メチル-1'-イソブチル-6''-モルホリノジスピロ（シクロヘキサン-1, 3'-（3H）インドール-2'-（1'H）, 3''-（3H）ナフト（3, 2-a）（1, 4）オキサジン）
- 4) 3', 3'-ジメチル-1'-イソプロピル-6''-インドリノスピロ（3H）インドール-2'-

- (1'H), 3''-（3H）ナフト（3, 2-a）（1, 4）オキサジン
- 5) 3', 3'-ジメチル-1'-イソブチルスピロ（3H）インドール-2'-（1'H）, 3''-（3H）ナフト（3, 2-a）（1, 4）オキサジンフルギド化合物：

- 1) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）
- 2) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-2-（p-メトキシフェニル）-4-メチルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）
- 3) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）
- 4) 6, 7-ジヒドロ-N-メトキシカルボニルメチル-4-メチル-2-フェニルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）
- 5) 6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-（p-メチルフェニル）-N-ニトロメチルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）
- 6) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-シクロプロピル-3-メチルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）
- 7) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-シクロプロピルスピロ（5, 6-ベンゾ〔b〕チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ〔3.3.1〕デカン）

本発明のフォトクロミック硬化性組成物におけるフォトクロミック化合物の配合量は、重合性単量体〔1〕100重量部に対して0.001～10重量部の範囲である。重合性単量体〔1〕100重量部に対するフォトクロミック化合物の配合量が0.001重量部未満の場合はフォトクロミック特性の可逆的な耐久性が損なわれ、また、10重量部を越えるときには硬化体の初期着色が大きくなる。良好なフォトクロミック性能を得るためのフォトクロミック化合物の好適な配合量は、重合性単量体〔1〕100重量部に対して0.01～5重量部、特に0.01～1重量部の範囲である。

【0078】本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、更に離型剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の各種安定剤、添加剤を必要に応じて混合して使用することができる。

【0079】上記した紫外線安定剤を混合して使用するとフォトクロミック化合物の耐久性をさらに向上させることができるために好適である。特に、フルギド化合物は、紫外線安定剤による耐久性向上の効果が大きいために、前記したようなフルギド化合物とクロメン化合物とを混合して使用する場合にこれらの化合物の中間色の経時的な変化を良好に防止することができる。

・【0080】紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール光安定剤、イオウ系酸化防止剤を好適に使用することができる。

【0081】紫外線安定剤の使用量は特に制限されるものではないが、通常は、重合性単量体〔1〕100重量部に対して各紫外線安定剤の配合量が0.001～10重量部、さらに0.01～1重量部の範囲であることが好適である。

【0082】更に、フルギド化合物とクロメン化合物とを併用する場合には、亜リン酸エステル化合物を加えることにより、これらのフォトクロ化合物の混合色の経時的な変化を抑えることができる。したがって、フルギド化合物とクロメン化合物とを併用する系に上記した紫外線安定剤と亜リン酸エステル化合物の両者を使用することは、本発明において最も好適である。亜リン酸エステル化合物の配合量は、重合性単量体〔1〕100重量部に対して、0.001～10重量部、さらに0.01～1重量部であることが好ましい。

【0083】更に又、赤外線吸収剤を混合して使用すると、フォトクロミック作用の他にも赤外線吸収能も有するフォトクロミック硬化体を得ることができる。赤外線吸収剤としてはポリメチン系化合物、ジイモニウム系化合物、シアニン系化合物、アントラキノン系化合物、アルミニウム系化合物が使用できるが、分子吸光係数が大きく、少量の添加で効果を発揮するジイモニウム系化合物が好適である。

【0084】赤外線吸収剤の配合量は、重合性単量体〔1〕100重量部に対して、0.0001～1重量部、さらに0.001～0.01重量部であることが好ましい。

【0085】本発明のフォトクロミック組成物から硬化体を得る重合方法は特に限定的でなく、公知のラジカル重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化化合物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、又は、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガスケット又はスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を混合した本発明のフォトクロミック組成物を注入し、空気炉中で酸化させた後、取り外す注型重合が採用される。

【0086】ラジカル重合開始剤としては特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイ

ルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等をあげることができる。

【0087】ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記の単量体の組成によって異なり、一概に限定できないが、一般的には、重合性単量体

〔1〕100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲が好適である。

【0088】重合条件のうち、特に温度は得られるフォトクロミック硬化体の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類によって影響を受けるので一概に限定はできないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させる所謂テーパー型の2段重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2～40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

【0089】さらに、上記の方法で得られるフォトクロミック硬化体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タングステン等のゾルを主成分とするハードコート剤や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

【0090】

【発明の効果】本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、フォトクロミック特性の発色濃度、退色速度、初期着色に優れるばかりでなく、硬化体の硬度などの物理的性質にも優れる。さらに透明性、耐溶剤性、耐熱性、耐衝撃性、コート性及び染色性に優れたフォトクロミック硬化体を得ることができる。

【0091】したがって、本発明のフォトクロミック組成物を重合して得られる硬化体は、フォトクロミック性を有する有機ガラスとして有用であり、例えば、フォトクロミックレンズ等の用途に好適に使用することができる。

【0092】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0093】以下の例で使した(A)～(D)成分及びフォトクロミック化合物は下記の化合物である。

【0094】(A)成分の3官能乃至6官能(メタ)アクリレート系単量体:

TMPT:トリメチロールプロパントリメタクリレート
TMEP:1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)プロパン

TEOE:1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)-2-ヒドロキシエタン

TECE:1, 1, 1-トリス(メタクリロイルオキシエトキシメチル)-2-クロロエタン

TMTP:1, 1, 1-トリス[メタクリロイルオキシトリ(エトキシ)メチル]プロパン

HMEE:1, 1, 1, 1', 1', 1'-ヘキサ(メタクリロイルオキシエトキシメチル)エチルエーテル

(B)成分の2官能(メタ)アクリレート系単量体:

3PG:トリプロピレングリコールジメタクリレート

4PG:テトラプロピレングリコールジメタクリレート(ポリプロピレングリコールジメタクリレートの混合物で、オキシプロピレン鎖の平均モル数が4である単量体)

9PG:ノナプロピレングリコールジメタクリレート(ポリプロピレングリコールジメタクリレートの混合物で、オキシプロピレン鎖の平均モル数が9である単量体)

4G:テトラエチレングリコールジメタクリレート(ポリエチレングリコールジメタクリレートの混合物で、オキシエチレン鎖の平均モル数が4である単量体)

(C)成分の(メタ)アクリレート系単量体

GMA:グリシジルメタクリレート

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

BPE:2, 2-ビス(メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン

(D)成分のスチリル系単量体

MS:α-メチルスチレン

DMS:α-メチルスチレンジイマー

フォトクロミック化合物:

クロメン化合物;

c1:スピロ[ビスクロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]

c2:7'-メトキシスピロ[ビスクロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]

c3:3, 3-ビス(3-フルオロ-4-メトキシフェニル)-6-モルホリノ[3H]ベンゾ[f]クロメン

*ニル)-6-モルホリノ[3H]ベンゾ[f]クロメン

c4:3, 3-ビス(4-メトキシフェニル)-6-モルホリノ[3H]ベンゾ[f]クロメン

スピロオキサジン化合物;

s1:6'-フルオロ-1', 5'-ジメチル-6''-モルホリノジスピロ(シクロヘキサン-1, 3'-[3H]インドール-2'-[1'H], 3''-[3H]ナフト(3, 2-a)(1, 4)オキサジン)

s2:6'-フルオロ-5'-メチル-1'-イソブチル-6''-モルホリノジスピロ(シクロヘキサン-1, 3'-[3H]インドール-2'-[1'H], 3''-[3H]ナフト(3, 2-a)(1, 4)オキサジン)

s3:3', 3'-ジメチル-1'-イソブチルスピロ(3H)インドール-2'-[1'H], 3''-[3H]ナフト(3, 2-a)(1, 4)オキサジン

フルギド化合物;

f1:N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3.1.1]デカン)

f2:N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)

f3:N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)

30 実施例1~17、比較例1~3

表1に示した(A)～(D)成分及びフォトクロミック化合物よりなる組成物に、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートを1重量部添加してよく混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガセットで構成された鋳型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げていき、90℃に2時間保持した。重合終了後、鋳型を空気炉から取り外し、放冷後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。

【0095】

【表1】

表1

No.	フォトリソミック組成物の配合比(重量部)				
	A) 3~6官能 (メタ)アクリレート	B) 2官能 (メタ)アクリレート	C) (メタ)アクリル系 単量体	D) スチレン系 単量体	フォトリソミック 化合物
1	TMTTP: 100	—	—	—	c4: 0.05
2	TMEP: 70	—	GMA: 29	DMS: 1	s1: 0.05
3	TMPT: 35	9PG: 55	GMA: 9	DMS: 1	c1: 0.05
4	TMPT: 40	9PG: 50	—	DMS: 1	c2: 0.05
5	TMEP: 50	9PG: 40	GMA: 9	DMS: 1	c3: 0.05
6	TMEP: 30	4PG: 60	GMA: 9	DMS: 1	c4: 0.05
7	TMEP: 30	4G: 60	GMA: 9	DMS: 1	s1: 0.05
8	HMEP: 40	9PG: 50	GMA: 9	DMS: 1	s2: 0.05
9	TMPT: 15	4PG: 35	GMA: 9 BPE: 40	DMS: 1	s3: 0.05
10	TECE: 70	14G: 20	GMA: 9	DMS: 1	f1: 0.05
11	TEOE: 50	9PG: 40	GMA: 9	DMS: 1	f2: 0.05
12	HMEP: 30	9G: 60	GMA: 10	—	f3: 0.05

【0096】

【表2】

表1(続き)

No.	フォトリソミック組成物の配合比(重量部)				
	A) 3~6官能 (メタ)アクリレート	B) 2官能 (メタ)アクリレート	C) (メタ)アクリル系 単量体	D) スチレン系 単量体	フォトリソミック 化合物
13	TMPT: 35	9PG: 55	GMA: 5 HEMA: 4	DMS: 1	c1: 0.05 f2: 0.10
14	TMEP: 50	9PG: 40	GMA: 9	DMS: 1	c2: 0.09 f1: 0.13
15	TMEP: 30	4PG: 40	GMA: 9 BPE: 20	DMS: 1	c4: 0.05 s1: 0.15
16	TMTTP: 60	3PG: 30	GMA: 5	MS: 4 DMS: 1	c3: 0.05 f2: 0.10 s1: 0.05
17	HMEP: 40	9PG: 50	GMA: 9	DMS: 1	c2: 0.05 c3: 0.04 f2: 0.10 s2: 0.05
比較例1	—	3PG: 90	GMA: 9	DMS: 1	c1: 0.05
比較例2	—	9PG: 90	GMA: 9	DMS: 1	s1: 0.05
比較例3	—	—	GMA: 9 BPE: 90	DMS: 1	c4: 0.05

【0097】得られたフォトリソミック硬化体のフォトリソミック特性、硬化体の物性及を以下の方法で試験した。

【0098】(1) 発色色調及び発色濃度

得られたフォトリソミック硬化体(厚み2mm)に浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、フォトリソミック硬化体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、目視で発色色調を判断した。また、ε(120秒) - ε(0秒)の値を求め、発色濃度とした。但し、ε(120秒)は、最大吸収波長におけるフォトリソミック硬化体の上記条件下での光照射120秒間の後の吸*

*光度であり、ε(0秒)は、光照射時の最大吸収波長における未照射硬化体の吸光度である。

【0099】(2) 退色速度

(1)で求めた発色濃度が1/2まで低下するのに要する時間t_{1/2}で表した。

【0100】(3) 初期着色

キセノンランプを照射しない状態において、最大吸収波長における吸光度で表した。

【0101】(4) 表面硬度

ロックウェル硬度計を用い、厚さ2mmの硬化体についてLスケールでの値を測定した。

【0102】各硬化体の物性評価結果を表2に示した。

【0103】

【表3】

表 2

No.	発色色調	発色濃度	t _{1/2} (分)	初期着色	表面硬度
1	黄色	1. 8	1. 5	0. 05	112
2	赤紫色	1. 4	0. 6	0. 01	116
3	黄色	1. 4	8. 6	0. 01 >	97
4	橙色	1. 4	8. 4	0. 01 >	99
5	黄色	1. 7	2. 4	0. 02	100
6	黄色	1. 8	1. 6	0. 05	102
7	赤紫色	1. 5	0. 6	0. 01	104
8	青紫色	1. 7	0. 4	0. 03	99
9	青色	0. 7	0. 1	0. 01 >	98
10	赤紫色	0. 9	0. 9	0. 01 >	96
11	青紫色	1. 0	1. 0	0. 01 >	100
12	赤紫色	0. 7	0. 5	0. 01 >	94

【0104】

【表4】

表 2 (続 き)

No.	発色色調	発色濃度	t _{1/2} (分)	初期着色	表面硬度
13	グレー	1. 0	1. 8	0. 01 >	97
14	ブラウン	1. 1	4. 5	0. 01 >	100
15	グレー	1. 0	1. 3	0. 03	103
16	グレー	1. 0	1. 2	0. 02	100
17	ブラウン	1. 1	3. 9	0. 02	97
比較例1	黄色	1. 0	9. 8	0. 01 >	102
比較例2	赤紫色	1. 4	0. 6	0. 01	5.0以下 (測定不能)
比較例3	黄色	1. 1	2. 9	0. 10	110